

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-164861

(43)Date of publication of application : 10.06.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/88

H01M 8/02

(21)Application number : 2002-325693

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 08.11.2002

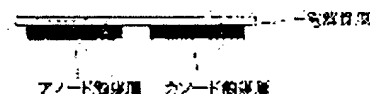
(72)Inventor : HIROMITSU REI
MIKAMI TAKEKAZU

(54) CATALYST LAYER FORMATION SHEET FOR FUEL CELL AND MANUFACTURING METHOD FOR IT AND CATALYST LAYER-ELECTROLYTE MEMBRANE LAYERED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst layer-electrolyte membrane layered product and a catalyst layer formation sheet for manufacturing an electrode-electrolyte membrane assembly constituting a fuel cell.

SOLUTION: In this catalyst layer formation sheet, a cathode catalyst layer and an anode catalyst layer are formed on one side face of an electrolyte membrane. The catalyst layer-electrolyte membrane layered product is manufactured by bending the catalyst formation sheet in the middle part between the cathode catalyst layer and the anode catalyst layer to bring the electrolyte membranes into contact mutually, overlapping the cathode catalyst layer and the anode catalyst layer to each other via the electrolyte membranes, and then, applying pressure.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-164861

(P2004-164861A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int. Cl. 7	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/88	HO 1 M 4/88	K 5 H O 1 8
HO 1 M 8/02	HO 1 M 8/02	E 5 H O 2 6
	HO 1 M 8/02	P

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-325693 (P2002-325693)	(71) 出願人	000002897
(22) 出願日	平成14年11月8日 (2002. 11. 8)		大日本印刷株式会社
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
		(74) 代理人	100065215
			弁理士 三枝 英二
		(74) 代理人	100076510
			弁理士 掛樋 悠路
		(74) 代理人	100086427
			弁理士 小原 健志
		(74) 代理人	100090066
			弁理士 中川 博司
		(74) 代理人	100094101
			弁理士 館 泰光
		(74) 代理人	100099988
			弁理士 齋藤 健治

最終頁に続く

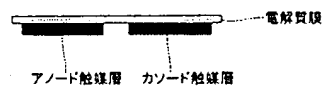
(54) 【発明の名称】 燃料電池用触媒層形成シート、該シートの製造方法及び触媒層-電解質膜積層体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、燃料電池を構成する電極-電解質膜接合体を製造するための触媒層-電解質膜積層体及び触媒層形成シートを提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の触媒層形成シートは、電解質膜の一方面に、カソード触媒層とアノード触媒層とが形成されている。本発明の触媒層-電解質膜積層体は、上記触媒層形成シートのカソード触媒層とアノード触媒層との中間部で、電解質膜同士が接するように折り曲げ、カソード触媒層及びアノード触媒層が電解質膜を介して重なり合うように配置し、次いで加圧することにより製造される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質膜の一方面に、カソード触媒層とアノード触媒層とが形成されている燃料電池用触媒層形成シート。

【請求項 2】

前記カソード触媒層及びアノード触媒層は、前記電解質膜の線状折部の両側にそれぞれ形成されている請求項 1 に記載の触媒層形成シート。

【請求項 3】

前記カソード触媒層及びアノード触媒層が、前記電解質膜の線状折部の両側に、該折部に対して対称に、且つほぼ同形状で形成されている請求項 2 に記載の触媒層形成シート。 10

【請求項 4】

前記電解質膜の他方面に、シート状基材が剥離可能に積層されている請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載の触媒層形成シート。

【請求項 5】

前記電解質膜と基材との間に離型層が形成されている請求項 4 に記載の触媒層形成シート。

【請求項 6】

離型層が融点 60 ～ 100℃ のワックスからなる請求項 5 に記載の触媒層形成シート。

【請求項 7】

電解質膜の一方面にカソード触媒層とアノード触媒層とを形成する工程を備える、請求項 1 に記載の触媒層形成シートの製造方法。 20

【請求項 8】

触媒を担持した炭素粒子及び水素イオン伝導性高分子電解質を含有するカソード触媒層形成用ペースト及びアノード触媒層形成用ペーストを電解質膜の一方面に塗布し、これらを乾燥することによりカソード触媒層及びアノード触媒層を電解質膜上に形成する、請求項 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】

シート状基材の一方面に電解質膜を形成する工程、及び該電解質膜上にカソード触媒層とアノード触媒層とを形成する工程を備える、請求項 4 に記載の触媒層形成シートの製造方法。 30

【請求項 10】

基材の一方面に水素イオン伝導性高分子電解質含有溶液を塗布し、乾燥することにより電解質膜を形成する、請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】

触媒を担持した炭素粒子及び水素イオン伝導性高分子電解質を含有するカソード触媒層形成用ペースト及びアノード触媒層形成用ペーストを電解質膜上に塗布し、これらを乾燥することによりカソード触媒層及びアノード触媒層を電解質膜上に形成する、請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載の触媒層形成シートのカソード触媒層とアノード触媒層との中間部で、電解質膜の他方面側同士を接合する工程を備える、触媒層－電解質膜積層体の製造方法。 40

【請求項 13】

請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載の触媒層形成シートのカソード触媒層とアノード触媒層との中間部で、電解質膜の他方面側同士が接合されるように折り曲げ、カソード触媒層とアノード触媒層とを電解質膜を介して重なり合うように配置する工程、及び折り曲げられた触媒層形成シートを加圧する工程を備える、請求項 12 に記載の触媒層－電解質膜積層体の製造方法。

【請求項 14】

加熱された請求項 5 又は請求項 6 に記載の触媒層形成シートからシート状基材を剥離する 50

工程、カソード触媒層とアノード触媒層との中間部で、電解質膜の他方面側同士が接合されるように折り曲げ、カソード触媒層とアノード触媒層とを電解質膜を介して重なり合うように配置する工程、及び折り曲げられた触媒層形成シートを加圧する工程を備える、触媒層－電解質膜積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池用触媒層形成シート、その製造方法及び触媒層－電解質膜積層体の製造方法に関する。

【0002】

10

【従来の技術】

燃料電池は、電解質膜の両面に触媒層を配置し、水素と酸素の電気化学反応により発電する発電システムであり、発電時に発生するのは水のみである。燃料電池は、従来の内燃機関と異なり、二酸化炭素等の環境負荷ガスを発生しないために、次世代のクリーンエネルギーシステムとして注目されている。

【0003】

固体高分子型燃料電池は、電解質膜層として水素イオン伝導性高分子電解質膜を用い、その両面に触媒層を配置し、次いでその両面に電極基材を配置し、更にこれをセパレータで挟んだ構造をしている。電解質膜層の両面に触媒層を配置し、次いでその両面に電極基材を配置したもの（即ち、電極基材／触媒層／電解質膜／触媒層／電極基材の層構成のもの）は、電極－電解質膜接合体と称されている。 20

【0004】

従来、電極－電解質膜接合体の製造方法としては、例えば、（１）片面に印刷法又はスプレー法を適用して触媒層を形成した２個の電極基材を用い、該電極基材の触媒層面が電解質膜の両面に接するように配置し、熱プレスする方法（例えば、特公昭６２－６１１１８号公報（特許文献１）、特公昭６２－６１１１９号公報（特許文献２）等）、（２）電解質膜の両面に印刷法又はスプレー法を適用して触媒層を形成し、各々の触媒層面に電極基材が接するように配置し、熱プレスする方法（例えば、特公平２－４８６３２号公報（特許文献３）等）、（３）基材上に印刷法を適用して形成した触媒層を高温高圧下に電解質膜に転写し、基材を剥離し、次いで電解質膜の両面に転写された触媒層面に電極基材が接するように配置し、熱プレスする方法（例えば、特開平１０－６４５７４号公報（特許文献４）等）等が知られている。 30

【0005】

しかしながら、これらの方法には種々の欠点がある。

【0006】

（１）の方法は、印刷法又はスプレー法を適用して触媒層を電極基材上に形成する際に、触媒層が多孔質の電極基材の中に入り込むので、触媒層の膜厚調整が困難になったり、触媒層を電極基材上に均一に形成させることが困難になる。更に、（１）の方法は、電極基材表面乃至内部の孔を塞ぎ、ガスの通流性能を阻害する。その結果、（１）の方法で得られる電極－電解質膜接合体を使用した燃料電池は、その性能が低下するのが避けられない。 40

【0007】

（２）の方法は、触媒層構成成分を有機溶剤に溶解又は分散した液を電解質膜の両面に印刷又はスプレーして触媒層を形成させるが、電解質膜が有機溶媒により膨潤し、変形して電解質膜の形状を維持することが困難になる。そのために、触媒層の膜厚調整が困難になったり、触媒層を電解質膜上に均一に形成させることが困難になる。その結果、（２）の方法で得られる電極－電解質膜接合体を使用した燃料電池は、その性能にバラツキが生じる。従って、（２）の方法で得られる電極－電解質膜接合体では、均一な性能を備えた燃料電池を製造できない。

【0008】

50

(3)の方法は、触媒層の電解質膜への転写を高温高圧下に行う必要があるが、高圧下での転写の際に電解質膜が過剰に圧縮される部分が生じ、電解質膜が局所的に破壊される危険がある。また、高温下での転写の際、電解質膜が熔融し、膜自体が変成する危険がある。その結果、(3)の方法で得られる電極-電解質膜接合体を使用した燃料電池は、所望の性能を備えた燃料電池にはなり得ない。

【0009】

【特許文献1】

特公昭62-61118号公報(第1~2頁)

【0010】

【特許文献2】

特公昭62-61119号公報(第1~2頁)

【0011】

【特許文献3】

特公平2-48632号公報(特許請求の範囲)

【0012】

【特許文献4】

特開平10-64574号公報(特許請求の範囲)

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記欠点のない電極-電解質膜接合体を製造するための燃料電池用触媒層形成シートを提供することを課題とする。 20

【0014】

本発明は、上記欠点のない電極-電解質膜接合体を製造するための触媒層-電解質膜積層体を提供することを課題とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねてきた。その結果、電解質膜を介して基材上にカソード触媒層及びアノード触媒層を形成させた燃料電池用触媒層形成シートを用い、該触媒層形成シートから基材を剥離し、該シートのカソード触媒層及びアノード触媒層が電解質膜を介して重なり合うように、該シートのカソード触媒層とアノード触媒層との中間部で電解質膜同士が接するように内側に折り曲げ、次いで加圧することにより得られる触媒層-電解質膜積層体が所望の電極-電解質膜接合体の製造に好適に使用できることを見出した。本発明は、斯かる知見に基づき完成されたものである。 30

1. 本発明は、電解質膜の一方面に、カソード触媒層とアノード触媒層とが形成されている燃料電池用触媒層形成シートである。

2. 本発明は、前記カソード触媒層及びアノード触媒層は、前記電解質膜の線状折部の両側にそれぞれ形成されている上記1に記載の触媒層形成シートである。

3. 本発明は、前記カソード触媒層及びアノード触媒層が、前記電解質膜の線状折部の両側に、該折部に対して対称に、且つほぼ同形状で形成されている上記2に記載の触媒層形成シート。 40

4. 本発明は、前記電解質膜の他方面に、シート状基材が剥離可能に積層されている上記1~3のいずれかに記載の触媒層形成シートである。

5. 本発明は、前記電解質膜と基材との間に離型層が形成されている上記4に記載の触媒層形成シートである。

6. 本発明は、離型層が融点60~100℃のワックスからなる上記5に記載の触媒層形成シートである。

7. 本発明は、電解質膜の一方面にカソード触媒層とアノード触媒層とを形成する工程を備える、上記1に記載の触媒層形成シートの製造方法である。

8. 本発明は、触媒を担持した炭素粒子及び水素イオン伝導性高分子電解質を含有するカソード触媒層形成用ペースト及びアノード触媒層形成用ペーストを電解質膜の一方面に塗 50

布し、これらを乾燥することによりカソード触媒層及びアノード触媒層を電解質膜上に形成する、上記7に記載の製造方法である。

9. 本発明は、シート状基材の一方面に電解質膜を形成する工程、及び該電解質膜上にカソード触媒層とアノード触媒層とを形成する工程を備える、上記4に記載の触媒層形成シートの製造方法である。

10. 本発明は、基材の一方面に水素イオン伝導性高分子電解質含有溶液を塗布し、乾燥することにより電解質膜を形成する、上記9に記載の製造方法である。

11. 本発明は、触媒を担持した炭素粒子及び水素イオン伝導性高分子電解質を含有するカソード触媒層形成用ペースト及びアノード触媒層形成用ペーストを電解質膜上に塗布し、これらを乾燥することによりカソード触媒層及びアノード触媒層を電解質膜上に形成する、上記9に記載の製造方法である。

12. 本発明は、上記1～3のいずれかに記載の触媒層形成シートのカソード触媒層とアノード触媒層との中間部で、電解質膜の他方面側同士を接合する工程を備える、触媒層－電解質膜積層体の製造方法である。

13. 本発明は、上記1～3のいずれかに記載の触媒層形成シートのカソード触媒層とアノード触媒層との中間部で、電解質膜の他方面側同士が接合されるように折り曲げ、カソード触媒層とアノード触媒層とを電解質膜を介して重なり合うように配置する工程、及び折り曲げられた触媒層形成シートを加圧する工程を備える、上記12に記載の触媒層－電解質膜積層体の製造方法である。

14. 本発明は、加熱された上記5又は6に記載の触媒層形成シートからシート状基材を剥離する工程、カソード触媒層とアノード触媒層との中間部で、電解質膜の他方面側同士が接合されるように折り曲げ、カソード触媒層とアノード触媒層とを電解質膜を介して重なり合うように配置する工程、及び折り曲げられた触媒層形成シートを加圧する工程を備える、触媒層－電解質膜積層体の製造方法。

【0016】

【発明の実施の形態】

燃料電池用触媒層形成シート

本発明の燃料電池用触媒層形成シートは、電解質膜の一方面に、カソード触媒層とアノード触媒層とが形成されてなるものである。

【0017】

本発明の燃料電池用触媒層形成シートの一実施態様を図1及び図2に示す。図1は本発明触媒層形成シートの断面図、図2は本発明触媒層形成シートの平面図である。

【0018】

本発明の燃料電池用触媒層形成シートの他の実施態様によれば、前記カソード触媒層及びアノード触媒層は、前記電解質膜の線状折部の両側にそれぞれ形成されている。線状折部はカソード触媒層及びアノード触媒層の中間部に位置し、触媒層－電解質膜積層体を製造する際に（より具体的には、電解質膜同士を接合する際に）、本発明シートを折り曲げる部位に相当する。

【0019】

本発明の燃料電池用触媒層形成シートの他の一実施態様を図3に示す。図3は本発明触媒層形成シートの断面図である。この実施態様によれば、本発明の燃料電池用触媒層形成シートは、電解質膜の一方面にカソード触媒層とアノード触媒層とが形成され、電解質膜の他方面にシート状基材が剥離可能に粘着されている。

【0020】

シート状基材としては、例えば、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリパルバン酸アラミド、ポリアミド（ナイロン）、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテル・エーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリエチレンナフタレート等の高分子フィルムを挙げることができる。

【0021】

10

20

30

40

50

また、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体 (E T F E)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (F E P)、テトラフルオロパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (P F A)、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 等の耐熱性フッ素樹脂を用いることもできる。

【0022】

更に、シート状基材は、高分子フィルム以外に、アート紙、コート紙、軽量コート紙等の塗工紙、ノート用紙、コピー用紙等の非塗工紙等の紙であってもよい。

【0023】

基材の厚さは、取り扱い性及び経済性の観点から、通常 $6 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $6 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $9 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度とするのがよい。

10

【0024】

従って、基材としては、安価で入手が容易な高分子フィルムが好ましい。高分子フィルムの中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等が薄くて柔軟性があるため好ましく、ポリエチレンテレフタレート等が耐熱安定性の観点からより好ましい。

【0025】

基材上に形成される電解質膜は、公知のものである。電解質膜の膜厚は、通常 $20 \sim 250 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $20 \sim 80 \mu\text{m}$ 程度である。

【0026】

電解質膜は、例えば、基材上に水素イオン伝導性高分子電解質を含有する溶液を塗布し、乾燥することにより形成される。

20

【0027】

水素イオン伝導性高分子電解質としては、例えば、パーフルオロスルホン酸系のフッ素イオン交換樹脂、より具体的には、炭化水素系イオン交換膜の C-H 結合をフッ素で置換したパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー (P F S 系ポリマー) 等が挙げられる。電気陰性度の高いフッ素原子を導入することで、化学的に非常に安定し、スルホン酸基の解離度が高く、高いイオン伝導性が実現できる。このような水素イオン伝導性高分子電解質の具体例としては、デュポン社製の「Nafion」、旭硝子 (株) 製の「Flemion」、旭化成 (株) 製の「Aciplex」、ゴア (Gore) 社製の「Gore Select」等が挙げられる。

30

【0028】

水素イオン伝導性高分子電解質含有溶液中に含まれる水素イオン伝導性高分子電解質の濃度は、通常 $5 \sim 60$ 重量%程度、好ましくは $20 \sim 40$ 重量%程度である。

【0029】

水素イオン伝導性高分子電解質含有溶液の塗布方法としては、該溶液の粘度、固形分濃度等に応じて公知の塗布方法を広く適用でき、例えば、ナイフコーター、バーコーター、スプレー、ディップコーター、スピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター、スクリーン印刷等を挙げることができる。

【0030】

水素イオン伝導性高分子電解質含有溶液を塗布した後、乾燥することにより、基材上に電解質膜が形成される。乾燥温度は、通常 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 程度である。乾燥時間は、乾燥温度にもよるが、通常 5 分～2 時間程度、好ましくは 30 分～1 時間程度である。

40

【0031】

電解質膜上に形成されるカソード触媒層及びアノード触媒層は、公知のものである。

【0032】

触媒層は、触媒を担持させた炭素粒子及び水素イオン伝導性高分子電解質を含有する。

【0033】

触媒としては、例えば白金、白金化合物等が挙げられる。白金化合物としては、例えば、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、ニッケル、モリブデン、イリジウム、鉄等からなる

50

群から選ばれる少なくとも1種の金属と白金との合金等が挙げられる。

【0034】

カソード触媒層に含まれる触媒は、通常、白金であり、アノード触媒層に含まれる触媒は、通常、上記金属と白金との合金である。

【0035】

水素イオン伝導性高分子電解質は、上記電解質膜を構成する水素イオン伝導性高分子電解質と同じでよい。

【0036】

電解質膜上に触媒層を形成させるに当たっては、触媒を担持させた炭素粒子及び水素イオン伝導性高分子電解質を適当な溶剤に混合、分散してペースト状にしておき、形成される触媒層が所望の層厚になるように、このペーストを公知の方法に従い電解質膜上に塗布するのがよい。

【0037】

溶剤としては、例えば、各種アルコール類、各種エーテル類、各種ジアルキルスルホキシド類、水又はこれらの混合物等が挙げられる。

【0038】

これら溶剤の中でも、アルコール類が好ましい。アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール等の炭素数1~4の一価アルコール、各種の多価アルコール等が挙げられる。

【0039】

ペーストの塗布方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ナイフコーター、バーコーター、スプレー、ディップコーター、スピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター、スクリーン印刷等の一般的な方法を適用できる。

【0040】

斯かるペーストを塗布した後、乾燥することにより、触媒層が形成される。乾燥温度は、通常40~100℃程度、好ましくは60~80℃程度である。乾燥時間は、乾燥温度にもよるが、通常5分~2時間程度、好ましくは30分~1時間程度である。

【0041】

触媒層の厚さは、通常10~200μm程度、好ましくは10~100μm程度、より好ましくは15~50μm程度がよい。

【0042】

カソード触媒層及びアノード触媒層の形成順序は、特に限定がなく、電解質膜上にカソード触媒層を形成した後、次いで残りの電解質膜上にアノード触媒層を形成してもよいし、電解質膜上にアノード触媒層を形成した後、次いで残りの電解質膜上にカソード触媒層を形成してもよい。また、電解質膜上にカソード触媒層及びアノード触媒層を同時に形成させてもよい。

【0043】

本発明では、カソード触媒層及びアノード触媒層は、電解質膜の線状折部の両側に形成されているのが好ましい。カソード触媒層及びアノード触媒層は、電解質膜の線状折部に対して対称になっており、該折部の両側にはほぼ同形状で形成されているのがより好ましい。カソード触媒層及びアノード触媒層を電解質膜の線状折部の両側に形成させることにより、本発明触媒層形成シートを用いて製造される触媒層-電解質膜積層体（カソード触媒層／電解質膜／アノード触媒層）の二つの触媒層を重なり合うように配置することができる。

【0044】

本発明では、カソード触媒層とアノード触媒層との間に間隙が設けられているのが好ましい。カソード触媒層とアノード触媒層の間隔は、限定されるものではないが、通常1~30mm程度、好ましくは10~20mm程度がよい。

【0045】

更に、本発明の触媒層形成シートは、基材と電解質膜との間に離型層が設けられているの

が好ましい。離型層は、基材と電解質膜との界面全体に亘って形成されているのがよい。

【0046】

離型層は、通常、ワックスから構成される。ワックスとしては、例えば、石油系ワックス、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、合成系ワックス等を挙げることができる。本発明で用いられるワックスには、例えば、 C_{10} ～ C_{32} の脂肪酸とアルコールとのエステルが包含される。本発明において、これらワックスは、1種単独で又は2種以上混合して使用される。

【0047】

本発明で用いられるワックスは、好ましくは融点が $60\sim140^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは融点が $60\sim100^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるのがよい。

10

【0048】

本発明において、好ましいワックスは植物系ワックスであり、より好ましいワックスはカルナウバワックス、カンデリラワックス等である。

【0049】

離型層の厚さは、通常 $0.1\sim3\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $0.5\sim1\mu\text{m}$ 程度がよい。

【0050】

基材上に離型層を形成させるに当たっては、所望の層厚になるように、上記ワックスを公知の方法に従い塗布するのがよい。また、塗布作業を容易にするために、ワックスを適当な溶剤に溶解又は分散して溶液又はエマルジョン液の形態で使用してもよい。塗布方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ナイフコーター、バーコーター、スプレー、ディップコーター、スピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター、スクリーン印刷等の一般的な方法を適用できる。

20

【0051】

基材と電解質膜との間に離型層を設けた本発明触媒層形成シートは、例えば、基材上の全面に亘って離型層を形成し、次いで該離型層上の全面に電解質膜を形成し、更に該電解質膜上にカソード触媒層とアノード触媒層とを形成させることにより製造される。

【0052】

触媒層－電解質膜積層体

本発明の触媒層－電解質膜積層体の製造方法を図4に示すフローチャートを用いて説明する。

30

【0053】

第一工程では、触媒層形成シートのカソード触媒層とアノード触媒層との中間部で、電解質膜同士が接するように折り曲げて、カソード触媒層及びアノード触媒層を電解質膜を介して対面するように配置する。この配置の際に、カソード触媒層及びアノード触媒層が電解質膜を介して重なり合うように配置することが好ましい。

【0054】

第二工程では、電解質膜同士が接するように折り曲げられた触媒層形成シートを加圧する。

【0055】

加圧レベルは、接合不良を避けるために、通常 $0.5\sim20\text{Mpa}$ 程度、好ましくは $1\sim10\text{Mpa}$ 程度がよい。また、この加圧操作の際に、接合不良を避けるために、加圧面を加熱するのが好ましい。加熱温度は、電解質膜の破損、変性等を避けるために、通常 20°C 以下、好ましくは 150°C 以下がよい。

40

【0056】

触媒層形成シートが、電解質膜の一方面にカソード触媒層とアノード触媒層とが形成され、前記電解質膜の他方面に、シート状基材が剥離可能に積層されている場合には、上記第一工程に先立ち、触媒層形成シートからシート基材を剥離する。

【0057】

本発明の触媒層形成シートに離型層が含まれている場合、剥離の際に、予め触媒層形成シートを加熱（離型層を構成するワックスの融点以上に加熱）しておくと、触媒層形成シ

50

トからのシート状基材の剥離が容易になる利点がある。

【0058】

また、この剥離の際に、離型層は、通常基材側に移行するが、離型層の一部が基材剥離後の触媒層形成シートに残存していたとしても、(i)電極基材との接合をワックスの融点よりも高い温度で行うためにワックスが蒸発する、(ii)初期の電池反応時にワックスが電気分解を受けて分解される、等のために、問題は生じない。更に、離型層の一部が基材剥離後の触媒層形成シートに残存していると、電解質膜上の残存ワックスにより電解質膜同士を仮接着できる、等の利点がある。

【0059】

本発明の触媒層-電解質膜積層体は、その両面に電極基材を配置し、加圧することにより容易に電極-電解質膜接合体とすることができ、またこの電極-電解質膜接合体を用いて燃料電池を容易に製造することができる。

【0060】

例えば、電極-電解質膜接合体は、触媒層-電解質膜積層体の両面に電極基材を配置し、加圧することにより製造される。

【0061】

電極基材は、公知であり、燃料極、空気極を構成する各種の電極基材を使用できる。

【0062】

加圧レベルは、通常0.1～100Mpa程度、好ましくは5～15Mpa程度がよい。この加圧操作の際に加熱するのが好ましく、加熱温度は通常120～150℃程度でよい。

【0063】

【発明の効果】

本発明で製造される触媒層-電解質膜積層体を使用すれば、該積層体の両面に電極基材を配置し、加圧するだけで、所望する電極-電解質膜接合体を製造することができる。

【0064】

この方法によれば、触媒層が多孔質の電極基材の中に入り込む虞れがないので、触媒層の膜厚調整が容易となり、また均一な触媒層を電極基材上に容易に形成させることができる。

【0065】

また、この方法によれば、電極素材表面乃至内部の孔を塞ぐことはないので、ガスの通流性能を阻害する虞れがない。

【0066】

更に、この方法によれば、従来のような高温高圧下での処理が不要になるため、電解質膜が溶融することがなく、膜自体が変成する危険が少ない。

【0067】

従って、本発明の触媒層形成シート及び触媒層-電解質膜積層体を使用すれば、優れた電池性能を備えた高品質の燃料電池を製造することができる。

【0068】

本発明の方法では、触媒層の層厚、電解質膜の膜厚等を極めて簡易に制御することができ、その結果、所望の電池性能を備えた高品質の燃料電池を製造することが可能になる。

【0069】

【実施例】

以下に実施例を掲げて、本発明をより一層明らかにする。

【0070】

実施例1

ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(E3120、東洋紡績(株)製、厚さ13 μ m)上に、水素イオン伝導性高分子電解質膜含有溶液(20重量%ナフィオン溶液、デュポン社製、溶剤：プロパノール)を、乾燥後の電解質膜の膜厚が15 μ mとなるようにダイコーターを用いて塗布し、次にこれを大気雰囲気中50℃で12時間乾燥させ、

PETフィルム上に水素イオン伝導性高分子電解質膜を形成した。

【0071】

カソード触媒層形成のためのインキ（ペースト）は、白金担持触媒（Pt：30wt%、田中貴金属工業製のTEC10V30E）10g、5wt%ナフィオン溶液（デュボン社製、溶剤：プロパノール）40g及びイソプロパノール（和光純薬（株）製）40gを分散機にて攪拌混合することにより調製した。

【0072】

アノード触媒層形成のためのインキ（ペースト）は、白金-ルテニウム担持触媒（田中貴金属工業製のTEC66E50）10g、5wt%ナフィオン溶液（デュボン社製、溶剤：プロパノール）40g及びイソプロパノール（和光純薬（株）製）40gを分散機にて 10
攪拌混合することにより調製した。

【0073】

PETフィルム上に形成した電解質膜上に、カソード触媒層とアノード触媒層とが隣り合うように、また、乾燥後の触媒層の厚さがそれぞれ50 μ mとなるようにダイコーターを用いて50mm巾で、上記で調製した各インキを塗布した。このときカソード触媒層及びアノード触媒層の層間に巾20mmの未塗布部ができるようにダイスの位置を調整した。塗布後、大気雰囲気中50℃で12時間乾燥し、電解質膜上にカソード触媒層及びアノード触媒層を形成させて、本発明の触媒層形成シートを製造した。

【0074】

次に、基材としたPETフィルムと電解質膜を剥離することにより、電解質膜上にカソー 20
ド触媒層及びアノード触媒層が形成された触媒層形成シートを得た。

【0075】

この触媒層形成シートを、未塗布部を境にして電解質膜を内側に折り曲げ、カソード触媒層とアノード触媒層とが電解質膜を介して重なり合うように配置した後、熱プレス（温度150℃、圧力10Mpa）により、本発明の触媒層-電解質膜積層体を製造した。

【0076】

実施例2

ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（E3120、東洋紡績（株）製、厚さ13 μ m）上に、カルナウバワックスのエマルジョン液（EMUSTAR-0199、日本精蠟（株）製、カルナウバワックス含有量：20重量%）を0.5～1 μ m程度の厚さに 30
片面塗布し、エマルジョン液を乾燥し、PETフィルム上にカルナウバワックス層を形成した。

【0077】

次に、カルナウバワックス層上に、水素イオン伝導性高分子電解質膜含有溶液（20重量%ナフィオン溶液、デュボン社製、溶剤：プロパノール）を、乾燥後の電解質膜の膜厚が15 μ mとなるようにキャストコーターを用いて塗布し、次にこれを大気雰囲気中50℃で12時間乾燥させ、カルナウバワックス層上に水素イオン伝導性高分子電解質膜を形成した。

【0078】

カソード触媒層形成のためのインキ（ペースト）及びアノード触媒層形成のためのインキ 40
（ペースト）は、実施例1と同様にして調製した。

【0079】

次に電解質膜上に、カソード触媒層とアノード触媒層とが隣り合うように、また、乾燥後の触媒層の厚さがそれぞれ50 μ mとなるようにダイコーターを用いて50mm巾で、上記で調製した各インキを塗布した。このときカソード触媒層及びアノード触媒層の層間に巾20mmの未塗布部ができるようにダイスの位置を調整した。塗布後、大気雰囲気中50℃で12時間乾燥し、電解質膜上にカソード触媒層及びアノード触媒層を形成させて、本発明の触媒層形成シートを製造した。

【0080】

次に、この触媒層形成シートを80℃に加熱して剥離層（カルナウバワックス層）を溶融 50

させ、基材としたPETフィルムと電解質膜を剥離することにより、電解質膜上にカソード触媒層及びアノード触媒層が形成された触媒層形成シートを得た。

【0081】

この触媒層形成シートを、未塗布部を境にして電解質膜を内側に折り曲げ、カソード触媒層とアノード触媒層とが電解質膜を介して重なり合うように配置した後、熱プレス（温度150℃、圧力10Mpa）により、本発明の触媒層－電解質膜積層体を製造した。

【0082】

参考例

実施例1又は実施例2で得られた触媒層－電解質膜積層体の両側に電極基材（カーボンペーパー、TGP-H-90、東レ（株）製）を配置し、熱プレス（温度150℃、圧力510Mpa）を行うことにより、電極－電解質膜接合体を製造した。

【図面の簡単な説明】

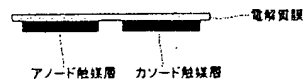
【図1】 図1は、本発明の触媒層形成シートの断面図である。

【図2】 図2は、本発明の触媒層形成シートの平面図である。

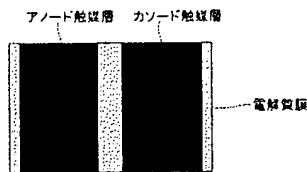
【図3】 図3は、本発明の触媒層形成シートの断面図である。

【図4】 図4は、本発明の触媒層－電解質膜積層体の製造工程を示すフローチャート図である。

【図1】



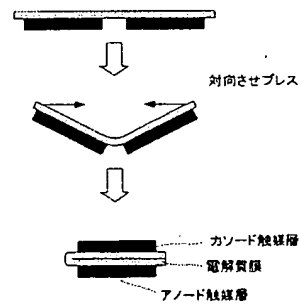
【図2】



【図3】



【図4】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(74)代理人 100105821

弁理士 藤井 淳

(74)代理人 100099911

弁理士 関 仁士

(74)代理人 100108084

弁理士 中野 睦子

(72)発明者 弘光 礼

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

(72)発明者 三上 豪一

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) SH018 AA06 BB03 BB06 BB08 DD08 EE16 HH08

SH026 AA06 BB02 BB03 BB04 CX05 EE17 HH08